

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-5714

(43)公開日 平成11年(1999)1月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	N
			C
7/02		7/02	Z
			P
7/06		7/06	

審査請求 未請求 請求項の数8 FD 外国語出願 (全24頁)

(21)出願番号	特願平10-58753	(71)出願人	391023932 ロレアル L O R E A L フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22)出願日	平成10年(1998)2月3日	(72)発明者	フィフィ・ハンナ アメリカ合衆国・ニュージャージー・ 07032・カーニー・デヴォン・ストリート・642
(31)優先権主張番号	792, 991	(72)発明者	マイケル・ディ・スワンボロー アメリカ合衆国・メリーランド・21235・ バルティモア・イースト・モントゴメリー・ストリート・222
(32)優先日	1997年2月3日	(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外1名)
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 耐移り性メークアップ組成物及びその製法

(57)【要約】

【課題】 耐水性、持ちの良さ、耐移り性を有する油中水型エマルションをベースとする化粧品組成物を提供する。

【解決手段】 a) 水、b) 式C_nH_{2n+2}で表され、nが10-14である炭化水素油を少なくとも1つ含む油、c) 3-4.5のHLBを有する界面活性剤、d) 5.5-7.5のHLBを有する界面活性剤、e) シリコーン疎水性被覆された顔料粒子、f) 水溶性または水分散性のポリマー、及び、g) 油ゲル化剤を含んでなる油中水型エマルション。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 a) 水、
 b) 式 C_nH_{2n+2} で表され、nが10—14である炭化水素油を少なくとも1つ含む油、
 c) 3—4. 5のHLBを有する界面活性剤、
 d) 5. 5—7. 5のHLBを有する界面活性剤、
 e) 駆水性被覆された顔料粒子、
 f) 水溶性または分散性のポリマー、及び、
 g) 油ゲル化剤を含んでなる油中水型エマルション。

【請求項2】 前記油が、少なくとも1つの C_{12} 分枝状炭化水素を含む請求項1記載のエマルション。

【請求項3】 前記顔料粒子が、シリコーン化合物で被覆された請求項1記載のエマルション。

【請求項4】 前記顔料粒子が、ジメチコーンで被覆された請求項3記載のエマルション。

【請求項5】 前記油ゲル化剤が、クレーである請求項1記載のエマルション。

【請求項6】 ゲル化剤の活性化剤をさらに含む請求項1記載のエマルション。

【請求項7】 a) 水、

- b) イソデカン、
 c) 3. 5—4. 2のHLBを有する界面活性剤、
 d) 6—7のHLBを有する界面活性剤、
 e) シリコーン被覆された顔料粒子、
 f) 水溶性または分散性のポリマー、及び、
 g) 油ゲル化剤を含んでなる油中水型エマルション。

【請求項8】 請求項1記載のエマルションを適用することを含んでなる皮膚、毛髪、頭皮、爪、顔、瞼、睫毛、粘膜または唇の美容方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐移り性を有する耐水性で持つ良い化粧品に関する。この発明の化粧品を製造する方法もまた本発明の一部をなす。本発明の化粧品のベース媒体は、油中水型エマルションであり、この油は主に C_{10} — C_{14} の直鎖状または分枝状炭化水素を基にする。

【0002】

【従来の技術】耐移り性でなおかつ持つ良い化粧品は、化粧品の消費者に現在求められている幾つかの利点を提供する。持つ良い化粧品は、度々塗り直す必要をなくし、耐移り性は、装着者と装着者に接触する者の両方に望まれないシミや汚れ等がつくことを回避させる。よって、それらの優れた特性及び消費者の要求を高度に満足させることから、このような化粧品が強く求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の一つの目的は、耐水性の化粧品を提供することである。本発明の別の目的は、持つ良い化粧品を提供することである。本

発明の別の目的は、耐移り性を持つ化粧品を提供することである。本発明の別の目的は、上記の目的の1つ又はそれ以上を具備し、液体ファンデーション、コンシーラー(concealer)、マスカラ、アイライナー、ブラッシュ等として用いられる化粧品を提供することである。揮発性シリコーン等のシリコーン油を含まない油中水型エマルション化粧品を提供することも本発明の別の目的である。また、室温、室温以上または以下において上記の目的の1つ又はそれ以上に合致する化粧品の製造方法も本発明の別の目的である。これら又は他の目的は、化粧品分野の当業者には、以下に示す本発明の概要をさらに評価するに当たって明らかになるであろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の化粧品は、水(分散相)が油(連続相)中に乳化された油中水型(W/O)エマルションである。この油は、好ましくは C_{10} — C_{14} の直鎖状または分枝状の飽和炭化水素であり、より好ましくは C_{11} — C_{13} の直鎖状または分枝状の飽和炭化水素であり、さらに好ましくはイソデカン等の C_{12} の分枝状飽和炭化水素である。これらの炭化水素の混合物も当然用いることができ、市販されているこれらの炭化水素類の工業的規格品によって提供されることが多い。

【0005】本発明のW/Oエマルションは固体粒子を含有し、それは好ましくは顔料粒子であるが他のタイプの粒子であってもよく、皮膚への親和性を向上させるために駆水性被覆されていてもよい。本発明のW/Oエマルションに含まれる顔料粒子には被覆は特に好ましい。赤色、黄色及び黒色酸化鉄顔料粒子及び二酸化チタン粒子は、駆水性被覆で特に好ましく被覆される。

【0006】粒子に加えて、本発明のW/Oエマルションは、少なくとも2つの異なるタイプの界面活性剤を含有するのが好ましく、一方は3—4. 5の駆水性—駆油性バランス(HLB)を持つ「油性界面活性剤」であり、他方は5. 5—7. 5のHLBを持つ「水性界面活性剤」である。

【0007】最後に、本発明のW/Oエマルションは、被膜形成剤として作用する水溶性ポリウレタン等の水溶性及び/または分散性ポリマーあるいは分散性ラテックスを含むのが好ましく、また、油相をゲル化するゲル化剤を含むのが好ましく、それは活性化剤を任意に使ってもよい。下記で詳細に議論するように、本発明のW/Oエマルションは、当然に、加湿剤、光散乱剤、充填剤、塩(電解質)、乳化剤、保存剤、香料等の化粧品に通常用いられる成分を含んでいてもよい。

【0008】特に理論的裏付けはないが、本発明者等は、本発明の化粧品が、固定剤系を介して有利な特性(例えば、耐水性、持つ良さ、耐移り性など)を発揮すると考えており、この固定剤系では、水溶性ラテックス、ゲル化剤及び駆水性被覆された顔料が、互いに協力して、皮膚、毛髪、瞼毛、唇などに対する優れた接着性

を与えると考える。

【0009】

【発明の実施の形態】本出願を通して、「重量パーセント」なる語または「重量%」なる記号は、特に断らない限り、化粧品組成物の全重量に基づく重量パーセントを表す。特定の成分の名前は、Cosmetic Toiletry and Fragrance Association (CTFA) 名を使用する。「International Cosmetic Ingredient Dictionary, 第6版, 1995, CTFA発行」の第1巻及び第2巻は、参考としてここに取り入れる。同様に、Milady の「Skin Care and Cosmetic Ingredients Dictionary, Milady 出版社, New York, 1994」及び「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, pp.900-930 (エマルション)」も取り入れる。

【0010】本発明のW/Oエマルションは、好ましくは20-55重量%の水、より好ましくは30-50重量%、最も好ましくは37-45重量%の水を含み、25、30、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44及び45重量%の水、及び上記の値の間の全ての値、範囲、小範囲を含むとされる。用いられる水は特に限定されず、蒸留水及び/または脱イオン水などによく、使用者の健康及び/または美容のためになる水を提供するとして知られまたは評判を得ている泉等のいわゆる天然源を含む任意の源から得られるものでもよい。本発明のW/Oエマルションで用いられる水の硬さ、軟らかさ等は限定されず、安定なエマルションを与えるように好ましく選択される。

【0011】本発明のW/Oエマルションの水相のpHは、好ましくは2-10（この出願における全ての範囲は終点を意味する）、より好ましくは4-8、最も好ましくは5-7.5であり、酸、塩基、緩衝剤などを用いた従来法にしたがって調節できる。本発明において、水は提供されたまま使用してもよいし、エマルションに混合する前に、まずpH調節してもよい。本発明のエマルションにpH感受性の水溶性試薬を添加する場合は、本発明の成分のpHは、例えば、2、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10等に調節することができる。

【0012】本発明のW/Oエマルションは、好ましくは10-55、より好ましくは15-30、さらに好ましくは20-28であって、21、22、23、24、25、26及び27重量%、上記の値の間の全ての値、範囲、小範囲の油を含む。この油は、好ましくは炭化水素ベースの油であり、より好ましくは1またはそれ以上のC₁₀-C₁₄飽和炭化水素を含む。不飽和物でも本発明における油に適合するものもあるが、本発明で有用な最も好ましい油は、式C_nH_{2n+2}で表される直鎖状又は分枝状のC₁₀-C₁₄アルカンである。当然のことながら、本発明で有用なアルカンは、C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₃及びC₁₄アルカンであり、より好ましいアルカンはC₁₁-

C₁₃アルカンであり、最も好ましくはC₁₂アルカン、特に分枝状C₁₂アルカンである。

【0013】本発明で有用な分枝状アルカンは、出来るだけ多く又は多數の可能な分枝点において分枝している。例えば、分枝自体は1つまたは出来るだけ多くの炭素を有してよく、それ自体が分枝していてもよい。即ち、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等の分枝は、イソプロピル、イソブチル、2-メチルプロピル等の分枝とすることができます。特に好ましい油はイソデカン (CTFA) である。メチルウンデカン、ジメチルデカン、トリメチルノナン、テトラメチルオクタン等の異性体C₁₂H₂₄化合物も本発明では有用である。

【0014】本発明の油には、1、2または3つの共鳴又は非共鳴二重結合が存在してもよい。よって、本発明の油では、一般式C_nH_{2n}、C_nH_{2n-2}及びC_nH_{2n-4}も可能である。これら後者の式の油は、不飽和を有するか有しないかに関わらず環状であっても環状構造を含んでいてもよいが、直鎖状及び分枝状の油ほどは好ましくはない。

【0015】本発明で油として用いられるアルカンは、商業的供給元から「工業用」混合物として提供されるもの、典型的には式C_nH_{n+2}で表される直鎖状及び種々の分枝状アルカンを含む。本発明の油は、ここで有用な上記の油の混合物を当然に含有する。

【0016】本発明の油は、上記の炭化水素油に加えて、直鎖状及び環状シリコーン油等の揮発性シリコーン油といった、W/Oエマルションに通常用いられる他の油を含んでいてもよい。しかしながら、ある種の応用及びある種の状況では、組成物に望まれる感触及び挙動に基づいて、化粧品は油の全重量に対して50-100重量%、60、70、80及び90重量%、及びそれら全ての値、全ての与えられた値の間の小範囲及び範囲を含む炭化水素油を含有するのが好ましい。本発明の油において、揮発性シリコーン油等のシリコーンを含まないことは、他の好ましい実施態様となる。

【0017】本発明のW/Oエマルションは、好ましくは、1-20重量%、2、4、6、8、10、12、14、16及び18重量%、及びそれら全ての値、全ての与えられた値の間の小範囲及び範囲を含む固体粒子（パウダー）を含有し、それは顔料粒子及び他の粒子の両方を含む。粒子（パウダー）のサイズは限定されないが、例えば、0.001-200ミクロン、0.01、0.1、1、5、10、20、50、100及び150ミクロン、及びそれら全ての値、全ての与えられた値の間の小範囲及び範囲を含む。赤色、黄色及び黒色の酸化鉄粒子、二酸化チタン粒子、酸化亜鉛粒子、ステアリン酸亜鉛粒子、及び窒化硼素粒子が、ここで用いられる粒子の好ましい例である。本発明で有用な他の粒子は、アルミニナ等の真珠顔料、硫酸バリウム、チタン酸鉄、ウルトラ

マリンブルー、フルシアンブルー、酸化クロム、水酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルト、二酸化チタン被覆マイカ、及び、化粧品媒体に不溶性で化粧品に使用しうる着色非白色無機粒子であって、カラー・インデックスの「無機着色材料」の項に挙げられ、77000から77947の番号を持つものを含む。このリストに含まれる白色顔料も、本発明で有用である。米国特許第5,496,543号を参照し、ここに参考として取り入れる。

【0018】特に好ましい実施態様では、本発明のW/Oエマルションは、上記の酸化鉄粒子及び二酸化チタン粒子の1又はそれ以上を含む顔料粒子を含有し、本発明の最も好ましい実施態様では、W/Oエマルションは、概して疎水性となるように被覆された顔料粒子を含有する。

【0019】本発明のW/Oエマルションに含有される全ての粒子を疎水性被覆で被覆することが可能だが、特に好ましいのは、赤色、黒色または黄色の酸化鉄及び二酸化チタン等の顔料粒子を、それらの皮膚への接着性を向上させ、それらの耐久性（持ちの良さ）を向上させ、なおかつ耐移り性を向上させるように疎水性被覆で被覆することである。本発明の粒子、好ましくは顔料粒子への付与に有用な被覆は、疎水性であり、ジメチコーン及びジメチコーン／鉛油被覆を含み、例えば、米国特許第5,143,722号、米国特許第4,578,266号に記載されたようなものであって、これらを参考としてここに取り入れる。

【0020】本発明における被覆は、本発明の粒子に吸着及び／または吸収させてもよく、溶媒蒸発、ミリング等、または、例えば、顔料粒子表面のOH基と被覆化合物の反応性基の反応を介して化学的に結合してもよい。好ましくは、被覆粒子は疎水性であり、それは水中での挙動（分散または懸濁）によって決定され、それに従って被覆量が変化する。

【0021】本発明のW/Oエマルションは、エマルションを安定化するため、好ましくは1又はそれ以上の界面活性剤を含有する。最も好ましくは、2つの異なる種類の界面活性剤が用いられ、一方は「油性」界面活性剤で他方は「水性」界面活性剤であって、油性界面活性剤は、好ましくは3-4.5、より好ましくは3.5-4.2、さらに好ましくは3.7-4、最も好ましくは3.8-3.9、その全ての値、全ての与えられた値の間の小範囲又は範囲を含むHLBを有し、水性界面活性剤は、好ましくは5.5-7.5、より好ましくは5.8-7.2、さらに好ましくは6-7であり、6.2、6.4、6.6及び6.8、その全ての値、全ての与えられた値の間の小範囲又は範囲を含むHLBを有する。HLB値は、界面活性剤に関する文献に与えられており、もし無い場合は、ここに参考として取り入れる米国特許第5,015,469号の第3欄に記載された等式などの周知の方法によって計算できる。

【0022】油性界面活性剤の例は、ジメチコーンコポリオール、ラウリルメチコーンコポリオール、グリセリルステアラート、ビーズワックス、セチルジメチコーンコポリオール、ポリグリセリル-4-イソステアラート、ヘキシルラウラート等を含む。これらの有用な油性界面活性剤の混合物も当然用いられる。好ましい水性界面活性剤は、ポリソルベート20（TWEEN 20）、カーボワックス200、PEG4、カーボワックス1450などを含む。混合物を用いてもよい。

【0023】本発明で有用な他の好ましい油性及び水性界面活性剤は、米国特許第4,311,695号（Dow）、第4,782,095号（Union Carbide）、第4,689,178号（Goldschmidt）及び第4,122,029号（Dow）に記載された上記のHLBを持つものを含み、これら全てを参考としてここに取り入れる。同様に、Allured出版社によって出版された McCutcheon の「Detergents and Emulsifiers, North American edition (1986)」、及び McCutcheon の「Functional Materials, North American edition(1992)」に記載されたものも含み、これらも共に参考としてここに取り入れる。本発明の組成物で用いるための好ましい界面活性剤の非限定的な例は、次の米国特許に記載された本発明のHLB条件に合致するものを含み、これらも参考として取り入れる：第5,151,210号、第5,151,209号、第5,120,532号、第5,011,681号、第4,788,006号、第4,741,885号、第4,704,272号、第4,557,853号、第4,421,769号及び第3,755,560号。

【0024】本発明のW/Oエマルションで有用な油性界面活性剤の量は、5-15重量%、より好ましくは6-14重量%、最も好ましくは8-10重量%である。本発明で有用な水性界面活性剤の量は、0.1-1.0重量%、より好ましくは1-3重量%、最も好ましくは0.4-0.8重量%である。

【0025】本発明は、W/Oエマルション中に、ポリウレタン、特にポリカルバモイルポリグリコールエステル、またはアンモニウムアクリラートコポリマー、ナトリウムポリメチルアクリラート等の水溶性又は水分散性ポリマーをさらに含有するのが好ましい。これらのポリマーの混合物も当然使用できる。本発明で有用な水溶性及び／又は水分散性ポリマーの量は、0.1-1.0重量%、好ましくは0.5-5重量%、より好ましくは1-2重量%である。有用な水溶性及び水分散性ポリマーのさらなる例は、米国特許第3,927,199号、第4,946,932号、第5,266,322号、第5,288,493号及びPCT WO96/33689に見出すことができ、これらを参考として取り入れる。

【0026】本発明で有用なポリマーには、アニオン性、カチオン性、非イオン性又は両性的ポリウレタン、アクリルポリウレタン、ポリビニルピロリドンポリウレタン、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリウレア、ポリウレア／ポリウレタン、及び

これらの混合物が含まれる。

【0027】ポリウレタンは、例えば、

- ・直鎖状又は分枝状脂肪族及び／または環式脂肪族及び／または芳香族ポリエーテルから形成された少なくとも1つのブロック、及び／または

- ・脂肪族及び／または環式脂肪族及び／または芳香族ポリエーテルから形成された少なくとも1つのブロック、及び／または

- ・例えば、ポリジメチルシロキサン又はポリメチルフェニルシロキサン等の、置換又はそれ以外の、分枝状又はそれ以外の、少なくとも1つのシリコーン含有ブロック、及びまたは

- ・フッ素含有基を含む少なくとも1つのブロックを含むポリウレタンコポリマー、ポリウレア／ウレタンまたはポリウレアでよく、それらは脂肪族、環式脂肪族または芳香族でもよく、単体または混合物でもよい。

【0028】本発明で定義するポリウレタンは、分枝状又はそれ以外のポリエステルから、あるいは、可動水素を含むアルキドからえられ、それらは、ジイソシアナート及び二感応性（例えば、ジヒドロー、ジアミノ、又はヒドロキシアミノ）有機化合物との反応によって修飾され、カルボン酸またはカルボキシラート基またはスルホン酸またはスルホナート基、あるいは、中性化可能な第3級アンモニウム基または第4級アンモニウム基によって修飾されている。

【0029】本発明のW/Oエマルションは、好ましくはゲル化剤、より好ましくはゲル化剤とゲル化剤活性化剤を含有する。Quanterium-18ペントナイト、ペントン（例えばペントン27、34、38）、ヘクトライト等のクレーは、本発明で有用な好ましい油ゲル化剤である。プロピレンカーボナートは、このゲル化剤の特に好ましい活性化剤である。低炭素数（1-10）の直鎖状及び分枝状アルコールも、ここで有用な活性化剤である。本発明で有用な他の油ゲル化剤は、米国特許第5,362,482号の第5及び6欄に記載されたもの等のp-ベンゾアルデヒド及びペンタ及びより高級なアルコールの縮合物を含み、ここに参考として取り入れる。本発明で有用なゲル化剤の量は、典型的には0.1-10重量%、より好ましくは0.5-5重量%、さらに好ましくは1-2重量%である。ゲル化剤活性化剤は、0.001-5重量%、より好ましくは0.01-1重量%の量で含有することができる。ゲル化剤の混合物及びゲル化剤活性化剤の混合物も使用できる。

【0030】本発明の化粧品は、好ましくは、付加的成分として、1又はそれ以上の加湿剤、光散乱剤充填剤、電解質、乳化剤及び保存剤を含むのが好ましい。加湿剤は、化粧品分野で周知であり、特に、プロピレングリコールを含む。グリコールは、本発明に置いて可塑剤の効果を与えるためにも用いられる。加湿剤は、0.1-10重量%を含む、加湿効果を与えるのに便利な量で用い

られる。本発明で有用な光散乱剤は、ナイロン-12粒子などの好ましくは5-20ミクロンの直径を有するプラスチック粒子を含む。このような光散乱剤は、微細な線を隠し、優れた感触を与える。この光散乱剤は0.1-10重量%の量で存在してよいが、この量は限定されない。

【0031】本発明で有用な充填剤は、タルク及び化粧品分野で周知の他の充填剤を含む。本発明における充填剤は、比較的硬い固体物を与えるために、及び、組成物に主体を与えるために有用である。充填剤の有効量は0.1-10重量%を含む。

【0032】本発明のエマルションは、好ましくは、その水相に、エマルション系のバランスを助けて安定化する電解質を溶解している。塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム等の通常用いられる塩が、この目的のために有用であり、この分野で知られている。水酸化ナトリウム等の塩基も用いられる。本発明で有用な電解質の量は、典型的には0.1-10重量%の範囲を含む。

【0033】乳化剤も本発明の組成物の安定化を助ける。その例は、トリエタノールアミン、水酸化アンモニウムなどである。有効量は0.01-10重量%である。本発明の最後の有用な成分は、安定性等を付与する保存剤である。化粧品分野で周知の任意の保存剤を、例えば0.01-10重量%の量で用いることができる。有用な保存剤の例は、メチルパラベン、ジアゾリジニルウレア、及びブチルパラベンを含む。

【0034】本発明の化粧品は、上記以外のさらなる成分を含んでもよく、ここに参考として取り入れる米国特許第5,585,104号の第16欄25行目から第19欄12行目に記載された物も含む。レチン酸、 α -ヒドロキシ酸、アスコルビン酸、ビタミンE及びサンスクリーンは、本発明で有用な特に好ましいさらなる成分である。

【0035】本発明のW/Oエマルションは、この分野で知られた任意の方法によって調製できる。特に、ここで参考として取り入れる「Emulsions and Emulsion Technology, Part I, Ed. Kenneth J. Lissant, Marcel, Dekker, Inc., New York (1974)」を参照のこと。本発明のエマルションは、好ましくは1000から0.01ミクロン、より好ましくは0.1から100ミクロンであり、1、10、20、40、50、60、70、80、及び90ミクロン、それら全ての値、与えられた全ての値の間の小範囲及び範囲を含む水滴を含む。この大きさは限定されない。本発明のW/Oエマルションの1つの利点は、室温又はそれ以上又は以下で、この分野で周知のミキサー及びホモジナイザーを用いて製造できることである。好ましい実施態様では、顔料相は典型的には粉碎されて被覆され、他の非水成分と混合され、そこに水が添加され、混合及び均一化が必要に応じて行われる。

【0036】本発明のエマルションは、水量等によって、液体からペースト状、さらに固体まで粘度を変化さ

せることができる。本発明のエマルションの成分は、商業的に入手可能であり、及び／または、当業者の通常の知識に基づいて製造できる。

【0037】

【実施例】ここで、本発明を、以下の非限定的実施例を

シリコーン被覆した酸化鉄粒子	(5 重量%)
イソプロピルチタントリイソステアラート被覆した	
酸化チタン粒子	(8 重量%)
ブチルパラベン	(0. 1 重量%)
ジアゾリジニルウレア	(0. 3 重量%)
メチルパラベン	(0. 2 重量%)
quaternium-18 ベントナイト	(1. 6 重量%)
タルク	(1 重量%)
塩化ナトリウム	(0. 6 重量%)
ナイロン-1 2	(3 重量%)
ポリカルバミルポリグリコールエステル	(1 重量%)
界面活性剤（ポリグリセリル-4-イソステアラート／セチルジメチコーンコポリオール／ヘキシルラウラート）	(9 重量%)
イソドデカン	(2 2 重量%)
プロピレンカーボナート	(0. 3 重量%)
プロピレングリコール	(4 重量%)
ポリソルベート 20	(0. 2 重量%)
水	(全体を 100 %とする量)

【0039】まず、被覆顔料、乳化剤及び油を混合し、ナイロン、ベントナイト等の他の固体を添加して混合した。それとは別に、水、ラテックス等を混合して水相を調製した。次いで、水相を油相に添加して混合し、さら

参照して説明する。以下の実施例で用いる材料及び上記の有用な成分に対応する製品パンフレット及びMSDSシートは、ここに参考として取り入れる。

【0038】液体状のマークアップ組成物を、以下の成分を含むW/Oエマルションとして調製した。

(5 重量%)

に高剪断力の混合を施してエマルションを得た。この発明のマークアップは優れた特性を有し、耐水性であり、持ちが良く、なおかつ耐移り性に優れていた。

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 水、

b) 式 C_nH_{2n+2} で表され、nが10-14である炭化水素油を少なくとも1つ含む油、

c) 3-4. 5のHLBを有する界面活性剤、

d) 5. 5-7. 5のHLBを有する界面活性剤、

e) シリコーン化合物を含んでなる疎水性材料で被覆された顔料粒子、

f) 水溶性または分散性のポリマー、及び、

g) 油ゲル化剤を含んでなる油中水型エマルション。

【請求項2】 前記油が、少なくとも1つの C_{12} 分枝状

炭化水素を含む請求項1記載のエマルション。

【請求項3】 前記顔料粒子が、ジメチコーンで被覆された請求項1記載のエマルション。

【請求項4】 前記油ゲル化剤が、クレーである請求項1記載のエマルション。

【請求項5】 ゲル化剤の活性化剤をさらに含む請求項1記載のエマルション。

【請求項6】 a) 水、

b) イソデカン、

c) 3. 5-4. 2のHLBを有する界面活性剤、

d) 6-7のHLBを有する界面活性剤、

e) シリコーン被覆された顔料粒子、

f) 水溶性または分散性のポリマー、及び、

g) 油ゲル化剤を含んでなる油中水型エマルション。

【請求項7】 請求項1記載のエマルションを適用することを含んでなる皮膚、毛髪、頭皮、爪、顔、瞼、睫毛、粘膜または唇の美容方法。

【外国語明細書】

1 Title of Invention

TRANSFER-RESISTANT MAKE-UP COMPOSITIONS
AND PROCESS OF MAKING

2 Claims

1. A water-in-oil emulsion comprising:
 - a) water;
 - b) oil comprising at least one hydrocarbon oil of the formula C_nH_{2n+2} wherein n is 10-14;
 - c) a surfactant having an HLB of from 3-4.5;
 - d) a surfactant having an HLB of from 5.5-7.5;
 - e) hydrophobic coated pigment particles;
 - f) a water-soluble or water-dispersable polymer; and
 - g) an oil gelator.
2. The emulsion of Claim 1, wherein said oil consists essentially of one or more C_{12} branched hydrocarbons.
3. The emulsion of Claim 1, wherein said pigment particles are coated with a silicone compound.
4. The emulsion of Claim 3, wherein said pigment particles are coated with dimethicone.
5. The emulsion of Claim 1, wherein said oil gelator is a clay.
6. The emulsion of Claim 1, further comprising a gelator activator.

- 2 -

7. A water-in-oil emulsion comprising:

- a) water;
- b) isododecane;
- c) a surfactant having an HLB of from 3.5-4.2;
- d) a surfactant having an HLB of from 6-7;
- e) silicone compound-coated pigment particles;
- f) a water-soluble or water-dispersable polymer; and
- g) an oil gelator.

8. A method of beautifying the skin, hair, scalp, nails, face, eyelids, eyelashes, mucous membranes or lips comprising the step of applying the emulsion of Claim 1 thereto.

[以下余白]

- 3 -

3 Detailed Description of Invention

Field of Invention

The present invention relates to waterproof, long wear cosmetic products which have transfer resistant properties. Processes for making invention cosmetic products also make up part of the present invention. The base vehicle of the invention cosmetic products is a water-in-oil emulsion wherein the oil is principally based upon C₁₀-C₁₄ linear or branched hydrocarbons.

Background of the Invention

Transfer resistant and long wear cosmetic products provide several benefits currently desired by cosmetic consumers. Cosmetics having long wear properties avoid the necessity of frequent reapplication, and transfer resistance avoids unwanted smudging, staining, etc., both for the wearer and for those coming into contact with the wearer. Such cosmetics thus are highly desirable due to their excellent properties and enjoy high consumer demand.

Objects of the Invention

It is one object of the present invention to provide a cosmetic product which is waterproof.

It is another object of the present invention to provide a cosmetic product which has long wear properties.

It is another object of the present invention to provide a cosmetic product which has transfer resistant properties.

- 4 -

It is another object of the present invention to provide cosmetic products having one or more of the above-identified objects and which may be used as a liquid foundation, a concealer, a mascara, an eyeliner, a blush, etc.

5 It is another object of the present invention to provide W/O emulsion cosmetic product which contains no silicone oil such as volatile silicones.

10 It is another object of the present invention to provide processes for making cosmetic products which meet one or more of the above objects at, below or above room temperature.

These and other objects will become apparent to those of ordinary skill in the cosmetic arts upon a further appreciation of the invention, a summary of which follows.

15

Summary of the Invention

The present invention cosmetic product is a water-in-oil (W/O) emulsion in which water (the disperse phase) is emulsified in oil (the continuous phase). The oil is preferably a C₁₀-C₁₄ saturated, linear or branched, hydrocarbon, 20 more preferably a C₁₁-C₁₃ saturated, linear or branched, hydrocarbon, more preferably a branched C₁₂ saturated hydrocarbon such as isododecane. Of course, mixtures of these hydrocarbons may be used and often are provided by commercial "technical" grades of these hydrocarbons.

25 The invention W/O emulsion contains solid particles, preferably pigment particles and possibly other types of particles, which may be coated with a hydrophobic coating to increase affinity to the skin. Coating is particularly

- 5 -

preferred for pigment particles contained in the invention W/O emulsion. Red, yellow and black iron oxide pigment particles and titanium dioxide particles are particularly preferably coated with a hydrophobic coating.

5 In addition to particles, the invention W/O emulsion preferably contains at least two different types of surfactants, one being an "oil surfactant" having a hydrophobic-lipophobic balance (HLB) of from 3-4.5, the other being a "water surfactant" having an HLB of 5.5-7.5.

10 Finally, the invention W/O emulsion preferably contains a water-soluble and/or water-dispersable polymer, such as a water-soluble polyurethane, or water-dispersable latex, to act as a film former, and also preferably contains a gelator, optionally with an activator, to gel the oil phase. Of course, and as discussed more fully below, the invention W/O emulsion may also contain various ingredients common in the cosmetics art such as moisturizers, light diffusers, fillers, salts (electrolytes), emulsifiers preservatives, fragrances, etc.

20 While not bound by any theory, the inventors believe that the present invention cosmetic product provides its beneficial properties (i.e., waterproof, long wear, transfer resistant, etc.) through a fixative system wherein the water-soluble latex, gelator and hydrophobicly coated pigment act in concert to provide excellent adhesion to the skin, hair, eyelashes, lips, etc.

- 6 -

Detailed Description of the Preferred Embodiments

Throughout the present application the term 'percent by weight' or the symbol "wt.%" means percent by weight based on total weight of cosmetic composition unless specifically stated otherwise. Names of particular ingredients refer to Cosmetic Toiletry and Fragrance Association (CTFA) names. Volumes 1 and 2 of the International Cosmetic Ingredient Dictionary, 6th Edition, 1995, published by the CTFA are incorporated herein by reference as is Milady's Skin Care and Cosmetic Ingredients Dictionary, Milday's Publishing Company, Albany, New York, 1994 and Volume 8 of the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, pp. 900-930 (emulsions).

The invention W/O emulsion preferably contains from 20-55 wt.% water, more preferably 30-50 wt.%, most preferably 37-45 wt% water, including 25, 30, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, and 45 wt.% water, and all values, ranges and sub-ranges between all given values. The particular water used is not limited, and may be distilled and/or deionized water, etc., and may be obtained from any source including so-called natural sources such as springs, etc., known or having a reputation as providing water which is beneficial to the health and/or beauty of the user. The hardness, softness, etc., of the water used in the invention W/O emulsion is not limited and is preferably selected to provide a stable emulsion.

The pH of the water phase of the present invention W/O emulsion preferably falls within the range of from 2-10 (all ranges in this application include end points), more

- 7 -

preferably 4-8, most preferably 5-7.5 and may be adjusted according to art-known procedures using acid, base, buffer, etc. Water may be used as received in the present invention, or may first have its pH adjusted before incorporation into an invention emulsion. If water-soluble agents are to be added to the present invention emulsion which are pH-sensitive, the pH of the invention component can be adjusted accordingly to a pH of, e.g., 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5, 10, etc.

The present invention W/O emulsion preferably contains 10-55, preferably 15-30, more preferably 20-28 including 21, 22, 23, 24, 25, 26 and 27 wt.% oil including all values, subranges and ranges between all given values. The oil preferably is a hydrocarbon-based oil, more preferably containing one or more C₁₀-C₁₄ saturated hydrocarbons. While some unsaturation may be tolerable in the invention oil, the most preferred oils useful herein are linear and branched C₁₀-C₁₄ alkanes having the formula C_nH_{2n+2}. Naturally, useful alkanes according to the present invention are C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃ and C₁₄ alkanes, more preferable alkanes being C₁₁-C₁₃ alkanes, the most preferred being C₁₂ alkanes, particularly branched C₁₂ alkanes.

The branched alkanes useful in the present invention may be branched at as many or as few available branch points as possible. For example, the branches themselves may have one or as many as possible carbons, and may themselves be branched. Methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, etc. branches thus are possible as are isopropyl, isobutyl, 2-

- 8 -

methyl propyl-, etc. branches. A particularly preferred oil is isododecane (CTFA). Isomeric $C_{12}H_{2n}$, compounds such as the methylundecanes, dimethyldecanes, trimethylnonanes, tetramethyloctanes, etc. are also useful herein.

5 One, two or three conjugated or non-conjugated double bonds may be present in invention oils. General formulae of C_nH_{2n} and C_nH_{2n-2} and C_nH_{2n-4} thus are possible for invention oils. The oils of these latter formulae may be or may include cyclic structures, with or without unsaturation, although this is not
10 as preferred as the linear and branched oils.

The alkanes used as oils herein include those provided as "technical" mixtures by commercial suppliers, which typically are mixtures of linear and variously branched alkanes of the formula C_nH_{n+2} . Of course, the present invention oil may
15 contain a mixture of any of the above-described oils useful herein.

The present invention oil may contain, in addition to the hydrocarbon oils described above, other oils commonly used in W/O cosmetic emulsions such as silicone oils, including
20 volatile silicone oils such as linear and cyclic silicone oils, etc. For certain applications and in certain situations, based on the desired feel and behavior of the composition, cosmetic products containing 50-100 wt.%, including 60, 70, 80 and 90 wt.% and all values, subranges and
25 ranges between all given values, of the hydrocarbon oils described above, based on total weight of oil, are preferred, however. The absence of silicone oils such as volatile silicone oils in the invention oil is another preferred

- 9 -

embodiment.

The present invention W/O emulsion preferably contains 1-20 wt.%, including 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, and 18 wt.% and all values, ranges and subranges between all given values, of 5 solid particles (powders) including both pigment particles and other particles. The size of the particles (powders) is not limited and may be from, e.g., 0.001-200 microns, including .01, .1, 1, 5, 10, 20, 50, 100 and 150 microns and all values, ranges and subranges between all given values. Red, yellow 10 and black iron oxide particles, titanium dioxide particles, zinc oxide particles, zinc stearate particles, and boron nitride particles are preferred examples of particles which may be used herein. Other powders useful herein include pearl pigments such as alumina, barium sulfate, mica, calcium carbonate, zirconium oxide, iron titinate, ultramarine blue, prussian blue, chromium oxide, chromium hydroxide, cobalt oxide, cobalt titinate, titanium dioxide coated mica and colored non-white inorganic particles consisting of metal salts which are insoluble in the cosmetic medium and useable 15 in cosmetics, referenced in the Color Index under section "Inorganic Coloring Matters" and which bear the numbers 77000 to 77947. The white pigments included in this list are also useful herein. See U.S. Patent No. 5,495,543, incorporated 20 herein by reference.

25 In the highly preferred embodiments, the invention W/O emulsion contains pigment particles including one or more of the iron oxide particles and titanium dioxide particles described above, and in a most preferred embodiment of the

- 10 -

present invention the W/O emulsion contains pigment particles which have been coated so as to render them generally hydrophobic.

While it is possible that all particles contained within the invention W/O emulsion can be coated with a hydrophobic coating, it is particularly preferred that pigment particles, such as red, black or yellow iron oxide and titanium dioxide, be coated with a hydrophobic coating so as to, it is thought, improve their adhesion to the skin, increase their long-wear properties, and improve transfer resistance. Coatings useful for rendering the particles of the invention, preferably the pigment particles of the invention, hydrophobic include dimethicone and dimethicone/mineral oil coatings such as described in, e.g., U.S. Patent No. 5,143,722 and U.S. Patent No. 4,578,266, both incorporated herein by reference.

Invention coatings may either be adsorbed onto and/or absorbed into the solid particles of the invention by solvent evaporation, milling, etc. or chemically bound thereto through reaction of, e.g., a pigment surface OH group and a reactive group on the coating compound. Preferably the coated particles are hydrophobic, which can be determined by their behavior in water (dispersed or suspended) and the coating amount varied accordingly.

The present invention W/O emulsions preferably contain one or more surfactants to stabilize the emulsion. Most preferably, two different types of surfactants are used, one an "oil" surfactant and one a "water" surfactant, the oil surfactant having an HLB of from 3-4.5, preferably 3.5-4.2,

- 11 -

more preferably 3.7-4 and most preferably 3.8-3.9, including all values, subranges and ranges between all given values, the water surfactant having an HLB of 5.5-7.5, preferably 5.8-7.2, more preferably 6-7 including 6.2, 6.4, 6.6 and 6.8, and all 5 values, subranges and ranges between all given values. HLB values are given in the literature for surfactants and, if not, may be calculated by art-known methods such as by the formula given in column 3 of U.S. Patent No. 5,015,469, incorporated herein by reference.

10 Examples of the oil surfactant include dimethicone copolyol, laurylmethicone copolyol, glyceryl stearate, beeswax, cetyl dimethicone copolyol, polyglyceryl-4 isosterate, hexyl laurate, etc. Of course, mixtures of useful oil surfactants may be used.

15 Preferred water surfactants include polysorbate 20 (TWEEN 20), Carbowax 200, PEG 4, Carbowax 1450, etc. Mixtures may be used.

Other suitable oil and water surfactants useful in the present invention include those meeting the above HLB 20 constraints described in U.S. Patent Nos. 4,311,695 (Dow), 4,782,095 (Union Carbide), 4,698,178 (Goldschmidt), and 4,122,029 (Dow), all incorporated herein by reference, as well as those disclosed in McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, North American edition (1986), published by 25 Allured Publishing Corporation and McCutcheon's Functional Materials, North American edition (1992), both incorporated herein by reference. Other non-limiting examples of suitable surfactants for use in the compositions of the present

- 12 -

invention include those meeting the invention HLB constraints listed in the following U.S. Patents: 5,151,210, 5,151,209, 5,120,532, 5,011,681, 4,788,006, 4,741,885, 4,704,272, 4,557,853, 4,421,769, and 3,755,560, all incorporated herein by reference.

The amount of oil surfactant useful in the present invention W/O emulsion is from 5-15 wt.%, more preferably 6-14 wt.%, most preferably 8-10 wt.%. The amount of water surfactant useful herein is from 0.1-10 wt.%, more preferably 1-3 wt.%, most preferably 0.4-0.8 wt.%.

The present invention further preferably comprises, within the W/O emulsion, a water-soluble or water-dispersable polymer such as a polyurethane, particularly polycarbamyl polyglycol ester, or ammonium acrylate copolymer, sodium polymethylacrylate, etc. It is thought that these polymers act as film-formers. Of course, mixtures of such polymers may be used. The amount of water-soluble and/or water-dispersable polymer useful herein ranges from 0.1-10 wt.%, preferably 0.5-5 wt.%, more preferably 1-2 wt.%. Further examples of useful water-soluble and water-dispersable polymers are found in U.S. Patent Nos. 3,927,199, 4,946,932, 5,266,322, 5,288,493 and PCT WO 96/33689, all incorporated herein by reference.

Useful polymers herein also include anionic, cationic, nonionic or amphoteric polyurethanes, acrylic polyurethanes, polyvinylpyrrolidone polyurethanes, polyester polyurethanes, polyether polyurethanes, polyureas, polyurea/polyurethanes and mixtures thereof.

- 13 -

The polyurethane may be, for example, a polyurethane copolymer, polyurea/urethane or polyurea, which is aliphatic, cycloaliphatic or aromatic, comprising, by itself or as a mixture;

- 5 • at least one block originating from linear or branched aliphatic and/or cycloaliphatic and/or aromatic polyether, and/or
- at least one block originating from aliphatic and/or cycloaliphatic and/or aromatic polyether, and/or
- 10 • at least one silicone-containing block, substituted or otherwise, branched or otherwise, for example polydimethylsiloxane or polymethylphenylsiloxane, and/or
- at least one block comprising fluorine-containing groups.

15 The polyurethanes as defined in the invention may also be obtained from polyesters, branched or otherwise, or from alkyds comprising mobile hydrogen which are modified by reaction with a diisocyanate and a difunctional (for example dihydro-, diamino-, or hydroxyamino-) organic compound, additionally comprising either a carboxylic acid or carboxylate group or a sulphonic acid or sulphonate group, or else a neutralizable tertiary amine group or a quaternary ammonium group.

20 The present invention W/O emulsion preferably comprises a gelator and, more preferably, a gelator and a gelator activator. Clays are particularly preferred oil gelators useful herein, such as Quaterinum-18 Bentonite, Bentones

- 14 -

(e.g., Bentone 27, 34,38), hectorites, etc. Propylene carbonate is a particularly preferred activator for this gelator. Low carbon number (1-10) linear and branched alcohols are also useful activators herein. Other oil gelling agents (gelators) useful herein include condensates of p-benzaldehyde and penta and higher hydric alcohols such as those described in the paragraph bridging columns 5 and 6 of U.S. Patent No. 5,362,482, incorporated herein by reference. The amount of gelator useful herein typically is from 0.1-10 wt.%, more preferably 0.5-5 wt.%, more preferably 1-2 wt.%. Gelator activator may be present in amounts of from 0.001-5 wt.%, more preferably 0.01-1 wt.%. Mixtures of gelators and mixtures of gelator activators may be used.

The present invention cosmetic product preferably contains, as additional ingredients, one or more of a moisturizer, light diffuser, filler, electrolyte, emulsifier and preservative. Moisturizers are generally well known in the cosmetic art and include, in particular, propylene glycol. Glycols are also used to provide a plasticizer effect herein. Moisturizers may be used in any convenient amount to provide moisturizing effects, including 0.1-10 wt.%.

Light diffusers useful herein include plastic particles having preferred diameters of from 5-20 micrometers such as nylon-12 particles. Such light diffusers hide fine lines and provide excellent feel. The light diffuser may be present in amounts of from 0.1-10 wt.%, although the amount is not limited.

- 15 -

Fillers useful herein include talc and other fillers known in the cosmetic art. The filler of the present invention is useful for providing a relatively consistent solids content and for providing body to the composition.

5 Useful amounts of filler include 0.1-10 wt.%.

The emulsion of the present invention preferably has dissolved therein, in the aqueous phase, electrolytes which help balance the emulsion system and provide stability. Common salts such as sodium chloride, magnesium sulfate, etc.

10 are useful for this purpose, and are known in the art. Bases such as sodium hydroxide may also be used. Amounts of electrolytes useful herein typically range from 0.1-10 wt.%.

15 Emulsifiers also help to stabilize the invention composition. Examples are triethanolamine, ammonium hydroxide, etc. Useful amounts include 0.01-10 wt.%.

The final preferred ingredient of the present invention is a preservative which provides stability, etc. Any known preservative useful in the cosmetic art may be used herein in amounts of from, e.g., 0.01-10 wt.%. Examples of useful

20 preservatives include methylparaben, diazolidinyl urea and butylparaben.

The present invention cosmetic product may contain additional components not specifically described above, including those materials described at column 16, line 25-
25 column 19, line 12 of U.S. Patent No. 5,585,104, incorporated herein by reference. Retinoic acid, alpha-hydroxy acids, ascorbic acid, Vitamin E and sunscreens are particularly preferred additional components useful herein.

- 16 -

The present invention W/O emulsions may be prepared by any methodology known in the art. See, in particular, Emulsions and Emulsion Technology, Part I, Ed. Kenneth J. Lissant, Marcel, Decker, Inc., New York (1974), incorporated herein by reference. The invention emulsion preferably comprises droplets of from 1000 to 0.001 microns, more preferably 0.1 to 100 microns including 1, 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80 and 90 microns, all values subranges, and ranges between all given values. The size is not limited. One benefit of the present invention W/O emulsions is that they may be made at, below, or above room temperature with mixers and homogenizers well known in the art. In a preferred embodiment, the pigment phase typically is milled and coated, mixed with other non-water ingredients, and water is added thereto with mixing and homogenizing as necessary.

The invention emulsion can vary in consistency from a liquid to a paste to a solid depending upon water amount, etc.

The components of the invention emulsion are commercially available and/or within the skill of an ordinary artisan to produce.

Example

The present invention will now be described by reference to a non-limiting example. The product brochures and MSD sheets corresponding to the materials used in the following Example, and corresponding to those useful components described above, all are incorporated herein by reference. A make up composition in the form of a liquid is prepared

- 17 -

as a W/O emulsion containing the following products:

silicone-coated iron oxide particles (5 wt.%)

isopropyl titanium triisostearate-coated titanium oxide
particles (8 wt.%)

5 butylparaben (0.1 wt.%)

diazolidinyl urea (0.3 wt.%)

methylparaben (0.2 wt.%)

quaternium-18 bentonite (1.6 wt.%)

talc (1 wt.%)

10 sodium chloride (0.6 wt.%)

nylon-12 (3 wt.%)

polycarbamyl polyglycol ester (1 wt.%)

surfactant (polyglyceryl-4-isostearate/cetyl dimethicone
copoloyol/hexyl laurate) (9 wt.%)

15 isododecane (22 wt.%)

propylene carbonate (0.3 wt.%)

propylene glycol (4 wt.%)

polysorbate 20 (0.2 wt.%)

water qs to 100 wt.%

20 first, the coated pigment, emulsifiers and oil are mixed
and the other solids such as nylon, bentonite, etc. are added
thereto and mixed. Separately, the water phase is prepared by
mixing the water, latex, etc. The water phase is then added
to the oil phase with mixing followed by a high shear mixing
25 to provide an emulsion.

1 Abstract

A cosmetic composition having waterproof, long wear and transfer resistance properties based on a water-in-oil emulsion.

2 Representative Drawing

None